


Synthesis method of polyaspartic acid

Publication number: CN1341676
Publication date: 2002-03-27
Inventor: TAN TIANWEI (CN), FANG LI (CN), CAO HUI (CN)
Applicant: BEIJING UNIV OF CHEMICAL ENGIN (CN)
Classification:
- **International:** C08G69/08; C08G69/00; (IPC1-7): C08G69/08
- **European:**
Application number: CN20011041663 20011008
Priority number(s): CN20011041663 20011008

Also published as:

 CN1123588C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of CN1341676

The method for synthesizing polyaspartic acid uses aspartic acid as raw material and includes the following steps. In the presence of acid catalyst, introducing nitrogen gas into the polymerization reactor, under the condition of normal pressure or vacuum; in polymerization reactor and in the range of 150-350 deg.C, constant temp. for 0.5-6 hr. so as to produce polysuccinimide; making the polysuccinimide undergo the processes of water-washing, drying, hydrolysis, precipitation and filtering so as to obtain the invented polyaspartic acid. The added quantity of acid catalyst is 0.05-0.7 (mole ratio) of the aspartic acid. The polymerization reactor is horizontal double-shaft kneader, the rotating directions of two shafts are opposite, and the rotating speed of main shaft is 15-45 rpm. Its polymerization reaction is implemented under the condition of vacuum, its vacuum degree is 0.01-0.1 MPa. Its raw material conversion rate can be up to 99.9% and the molecular weight of product can be up to 1000-180000.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

C08G 69/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01141663.7

[43] 公开日 2002 年 3 月 27 日

[11] 公开号 CN 1341676A

[22] 申请日 2001.10.8 [21] 申请号 01141663.7

[71] 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市北三环东路 15 号

[72] 发明人 谭天伟 方 莉 曹 辉

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚天门冬氨酸的合成方法

[57] 摘要

本发明聚天门冬氨酸的合成方法是以天门冬氨酸为原料,在酸性催化剂存在下,在聚合反应器中通入氮气、常压或真空条件下,在聚合反应器中,在 150 ~ 350℃ 范围内,恒温 0.5 ~ 6 小时生产聚琥珀酰亚胺,经水洗、干燥、水解、沉淀、过滤得到聚天门冬氨酸。酸性催化剂的加入量是天门冬氨酸的 0.05 ~ 0.7 (摩尔比)。聚合反应器为卧式双轴捏合机,两轴的旋转方向相反,主轴转速为:15 ~ 45 转/分钟。聚合反应在真空条件下进行时,真空度为 0.01 ~ 0.1 MPa。克服了反应过程中因反应物结块阻碍系统正常运转的问题,原料转化率可达 99.9%,产品分子量可达 1000 ~ 180000,产品颜色浅,质量高。

ISSN 1008-4274

01.10.08

权利要求书

- 1、聚天门冬氨酸的合成方法，是以天门冬氨酸为原料，在酸性催化剂存在下，在聚合反应器中通入氮气、常压或真空条件下，在 150~350℃ 范围内，恒温 0.5~6 小时生产聚琥珀酰亚胺，经水洗、干燥、水解、沉淀、过滤得到聚天冬氨酸，其特征在于：
 - (1) 酸性催化剂的加入量是天门冬氨酸的 0.05~0.7(摩尔比)；
 - (2) 聚合反应器为卧式双轴捏合机，双轴捏合机的两轴的旋转方向相反，主轴转速为：15~45 转/分钟。
- 2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：聚合反应在真空条件下进行时，真空度为 0.01~0.1Mpa。
- 3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：双轴捏合机的两轴的搅拌桨为切线排列，转速比为 1: 1.5~3。
- 4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：双轴捏合机的两轴的搅拌桨为重叠排列，转速比为 1: 1 或 1: 2。
- 5、根据权利要求 1、3 或 4 所述的方法，其特征在于：双轴捏合机的桨叶为 Σ 型、鱼尾型、分散式、单曲线型或多段切割型。

聚天门冬氨酸的合成方法

（一）技术领域

本发明涉及以天门冬氨酸为原料经固相聚合反应由中间产物聚琥珀酰亚胺制备聚天门冬氨酸的合成方法。

（二）背景技术

聚天门冬氨酸是一种用途十分广泛的环境友好型生物高分子材料，除具有水溶性羧酸的性质外，还有极易降解的特性，分子量不同的聚天门冬氨酸产品可广泛地用于水处理剂、洗涤剂、化妆品、抑菌剂、分散剂、螯合剂、制革、制药、水凝胶等领域，是一种用途极为广泛的，无毒、无污染、易降解的环境友好型化学品。产品合成过程中原料易得，成本较低。目前聚天门冬氨酸的合成主要采用化学合成法，该方法可分为三个步骤：第一步是以天门冬氨酸为原料制取中间体聚琥珀酰亚胺；第二步是聚琥珀酰亚胺水解制取聚天门冬氨酸盐及其盐酸化制取聚天门冬氨酸；第三步是聚天门冬氨酸及其盐的分离纯化。第一步是决定目的产物聚天门冬氨酸分子量及其使用特性的关键步骤。采用不同的路线及方法合成聚天门冬氨酸所得到的产品的性质也有所差异。一般说来，合成聚天门冬氨酸所采用的反应器有流化床、螺杆挤出机、浅盘式反应器、高压搅拌釜，平板干燥器等，流化床可以用 CO_2 及空气等载气除去反应生成的水，可以得到较高分子量（800~100000）产品，而且转化率较高，但操作较复杂。螺杆挤出机可实现连续化，适用固态反应，可以不用有机溶剂，但产品分子量较小。浅盘反应器、平板干燥器得到产品的分子量较高（浅盘最高可达 40000，平板干燥器达 35000），但都属薄层多级反应，操作比较复杂，且对温度场均匀程度要求较高，一旦局部超温，反应物极易于结焦，生产规模难于放大。高压搅拌釜操作简单，从反应体系上又分为有溶剂体系和无溶剂体系，无溶剂体系后续处理工艺简单，成本较低，但搅拌不容易均匀，产品质量不容易控制，且在反应过

程中易发生产品结块而阻碍搅拌；有溶剂体系比较容易实现，但产品批次之间的质量也不容易保持一致，且溶剂成本较高，后处理工序繁琐。

根据有关用天门冬氨酸为原料经过固相聚合反应制备聚天门冬氨酸的技术报道，“聚琥珀酰亚胺的制备方法”[ポリスクシンイミドの製造方法, JP 0931196 (1997)]是以天门冬氨酸为原料，以卧式混炼机为反应器，在酸性催化剂（主要为磷酸）存在条件下，于 150~300℃聚合制备聚琥珀酰亚胺，该聚合反应既可连续操作也可分批操作，连续操作时，平均停留时间为 1~360 分钟；可常压、减压或在有惰性气体（如 N_2 ）存在条件下进行反应；催化剂加入量为原料总量的 0.001~0.3（摩尔比）。制备聚琥珀酰亚胺时，先在一个搅拌器中，将原料与催化剂在有或没有溶剂存在条件下，混合均匀，再将混合物加入卧式混炼机进行聚合反应。该过程所制得的聚琥珀酰亚胺分子量为 14900~19000，原料转化率达 99.9%。该卧式混炼机水平方向上有两个转轴，每个转轴上有多级搅拌桨叶。两轴转速比 1: 2，搅拌桨为多级结构复杂，搅拌强度不足，产品分子量较小不足两万，产品颜色较深。在“聚琥珀酰亚胺的制备方法”[ポリスクシンイミドの製造方法 JP 0931197 (1997)]所用原料和工艺条件与 JP 0931196 相同，只是所采用的反应器不同，聚合反应在连续挤出式混炼机中进行，混炼机的长径比为 1~20，反应过程中反应物停留时间较短。用该方法制得的聚琥珀酰亚胺分子量为 15000~17500，原料转化率达 99.9%。该方法仍然存在与 JP 0931196 共同的不足之处，如：聚合前原料与催化剂需进行预混合；催化剂加入量受限制，当催化剂加入量超过 0.3（摩尔比）时，会出现反应物结块阻碍反应器无法正常运转；产品颜色深，分子量范围小等等。

聚天门冬氨酸的制备[US 5830985 Preparation of polyaspartic acid (1998)]，公开了以天门冬氨酸为原料，以流化床干燥器为反应器，以 CO_2 、 N_2 为载气，在酸性催化剂（主要为磷酸）存在条件下，于 150℃~200℃，聚合制备聚琥珀酰亚胺，聚琥珀酰亚胺经 NaOH 水解，得到聚天门冬氨酸钠盐，分子量为 800~100000。反应器属于流态化反应器，由于反应在流化状态下进行，对原料粒径有苛刻要求，对控制系统要求较高，工艺条件的控制较困难，实现工业化较困难。

(三) 发明内容

本发明聚天门冬氨酸的合成方法提出一种可以获得分子量范围宽、转化率高、颜色好的固相聚合反应合成聚天门冬氨酸的方法。

本发明是以天门冬氨酸为原料，在酸性催化剂存在下，在聚合反应器中通入氮气、常压或真空条件下，在 150~350℃ 范围内，恒温 0.5~6 小时生产聚琥珀酰亚胺，经水洗、干燥、水解、沉淀、过滤得到聚天冬氨酸。本发明的技术要点在于：酸性催化剂的加入量是天门冬氨酸的 0.05~0.7(摩尔比)；聚合反应在真空条件下进行时真空度为 0.01~0.1Mpa。聚合反应器为卧式双轴捏合机，双轴捏合机的两轴的旋转方向相反，主轴转速为：15~45 转/分钟。双轴捏合机的两轴的搅拌桨为切线排列时，转速比为 1: 1.5~3。双轴捏合机的两轴的搅拌桨为重叠排列时，转速比为 1: 1 或 1: 2。双轴捏合机的桨叶为 Σ 型、鱼尾型、分散式、单曲线型或多段切割型。

普通捏合机是一种用于高粘度物质混炼的机械设备，一般用于橡胶、油墨、胶粘剂的混炼、捏合。通用的捏合机是两个转动方向相反的轴上安装有桨叶，通过桨叶的作用，使物料翻滚完成混合过程。两桨叶可以是切线排列，两轴转速比为(1: 1.7)；两桨叶也可以是重叠排列，两轴转速比为(1: 1)。桨叶有 Σ 型、鱼尾型、分散式、单曲线型或多段切割型。本发明采用的卧式双轴捏合机是在普通捏合机的基础上对转轴参数和操作真空度方面进行了改进，以适合于天门冬氨酸聚合反应过程的特殊要求。在天门冬氨酸聚合反应过程中，反应原料天门冬氨酸是粉末状物料，催化剂是液体物料，在反应初期经搅拌混合呈粘稠状混合物，反应一段时间后由于天门冬氨酸高度聚合脱水，反应物凝聚硬化形成坚硬的固体，要求搅拌装置能迅速将它粉碎成粉末状，否则会形成大块固体，并导致搅拌无法正常运行。本发明所用的卧式双轴捏合机的由于两转轴的反方向旋转；具有合适的转速和转速比；主轴转速可以随着反应的进程而变化。由于搅拌桨搅拌强度大，混合效果好，反应物混合均匀，克服了局部超温易于结焦的问题。聚合前原料与催化剂不需进行预混合，由于搅拌桨剪切力大，成功解决了反应过程中反应物结块阻碍搅拌的问题，所以提高催化剂加入量，即使催化剂加入量与原料总量之比

大于 0.6（摩尔比），系统仍能顺利运转，本发明得到的产品分子量范围可以达到 1000~180000，转化率高达 99.9%，颜色较浅，质量好。

采用本发明所制备的聚天门冬氨酸产品分子量在 2 万以上主要用于制备吸水性凝胶、树脂、化妆品及卫生保健用品，产品分子量在 2 万以下主要用于制备缓蚀剂、阻垢剂、分散剂、水处理剂、植物生长促进剂及油田化学助剂等。

（四）具体实施方式

本发明采用凝胶过滤色谱法测定聚天门冬氨酸分子量，所用的分离柱：Pharmacia 公司产 Superose12，1×30cm；流动相：0.02M 的磷酸缓冲溶液（PH7.0）；检测器：UV206nm；标准品：Pharmacia 公司产葡聚糖。

本发明原料转化率的测算方法如下：由于反应中间体聚琥珀酰亚胺溶于 DMF（N，N—二甲基甲酰胺），而原料天门冬氨酸不溶，在合成反应结束后，称取一定量反应生成物溶于 DMF 中，12 小时以后，将 DMF 不溶分过滤、干燥、称重，用下式计算原料转化率。原料转化率%=100-反应生成物中天门冬氨酸（DMF 不溶分）的含有率。

实施例 1:

常压条件下，将 0.5Kg（3.76mol）L-天门冬氨酸，0.018 Kg(0.19 mol，相当于原料加入量的 0.05) 85%磷酸直接加入 5 升卧式双轴捏合机（搅拌桨为分散式，双桨排列方式为切线型，转速比为 1: 1.5，主轴转速 15 转/分钟），搅拌升温至 160℃，恒温 1 小时制得白色粉末。将该产物用水洗至中性，40℃条件下减压干燥，即制得 0.413Kg 聚琥珀酰亚胺，然后在 70℃条件下，用 25% NaOH 溶液水解聚琥珀酰亚胺再加入甲醇，沉淀，过滤，在 45℃条件下减压干燥，制得白色聚天门冬氨酸成品，聚天门冬氨酸分子量为 1000，原料转化率 95.8%。

实施例 2:

常压条件下，将 0.5Kg（3.76mol）L-天门冬氨酸，0.258 Kg(2.632mol，相当于原料加入量的 0.70) 85%磷酸直接加入 5 升卧式双轴捏合机（搅拌桨为分散式，双桨排列方式为切线型，转速比为 1: 1.5，主轴转速 15 转/分钟），搅拌升温至 190℃，恒温 2 小时制得浅黄色粉末。将该产物用水洗至中性，40℃条件下减压干燥，即制得 0.401Kg 聚琥珀酰亚胺，然后在 70℃条件下，25% NaOH 溶液水解聚琥珀酰亚胺，再加入甲

醇，沉淀，过滤，在 45℃条件下减压干燥，制得浅黄色聚天门冬氨酸成品，聚天门冬氨酸分子量为 8000，原料转化率 97.6%。

实施例 3:

将 0.5Kg (3.76mol) L-天门冬氨酸，0.037 Kg(0.376mol，相当于原料加入量的 0.10) 85%磷酸直接加入 5 升卧式双轴捏合机（搅拌桨为多段切割型，双桨排列方式为重叠型，转速比为 1: 2，主轴转速 30 转/分钟），通入 N₂，搅拌升温至 180℃，恒温 2 小时制得白色粉末。将该产物用水洗至中性，40℃条件下减压干燥，即制得 0.395Kg 聚琥珀酰亚胺，然后在 70℃条件下，用 25% NaOH 溶液水解聚琥珀酰亚胺，再加入甲醇，沉淀，过滤，在 45℃条件下减压干燥，制得白色聚天门冬氨酸成品，聚天门冬氨酸分子量为 35000，原料转化率 98.2%。

实施例 4:

将 0.5Kg (3.76mol) L-天门冬氨酸，0.111 Kg(1.128mol，相当于原料加入量的 0.30) 85%磷酸直接加入 5 升卧式双轴捏合机（搅拌桨为多段切割型，双桨排列方式为重叠型，转速比为 1: 2，主轴转速 30 转/分钟），通入 N₂，搅拌升温至 240℃，恒温 4 小时制得浅黄色粉末。将该产物用水洗至中性，40℃条件下减压干燥，即制得 0.35Kg 聚琥珀酰亚胺，然后在 70℃条件下，用 25% NaOH 溶液水解聚琥珀酰亚胺，再加入甲醇，沉淀，过滤，在 45℃条件下减压干燥，制得浅黄色聚天门冬氨酸成品，聚天门冬氨酸分子量为 80000，原料转化率 99.1%。

实施例 5:

将 0.8Kg (6.02mol) L-天门冬氨酸，0.295 Kg (3.01mol，相当于原料加入量的 0.50) 85%磷酸直接加入 5 升卧式双轴捏合机（搅拌桨为多段切割型，双桨排列方式为交叠型，转速比为 1: 2，主轴转速 30 转/分钟），通入 N₂，搅拌升温至 320℃，恒温 6 小时制得浅褐色粉末。将该产物用水洗至中性，40℃条件下减压干燥，即制得 0.536Kg 聚琥珀酰亚胺，然后在 70℃条件下，用 25% NaOH 溶液水解聚琥珀酰亚胺，再加入甲醇，沉淀，过滤，在 45℃条件下减压干燥，制得浅褐色聚天门冬氨酸成品，聚天门冬氨酸分子量为 160000，原料转化率 99.9%。

实施例 6:

在真空度为 0.01MPa 条件下, 将 0.5Kg (3.76mol) L-天门冬氨酸, 0.018Kg (0.19 mol, 相当于原料加入量的 0.05) 85% 磷酸, 直接加入 5 升卧式双轴捏合机 (搅拌桨为鱼尾型, 双桨排列方式为切线型, 转速比为 1: 3, 主轴转速 45 转/分钟), 搅拌升温至 150°C, 恒温 4 小时, 制得白色粉末。将该产物用水洗至中性, 40°C 条件下减压干燥, 即制得 0.301Kg 聚琥珀酰亚胺, 然后在 70°C 条件下, 用 NaOH 溶液水解聚琥珀酰亚胺, 再加入甲醇, 沉淀, 过滤, 在 40°C 条件下减压干燥, 制得白色聚天门冬氨酸成品, 聚天门冬氨酸分子量为 35000, 原料转化率 99%。

实施例 7:

在真空度为 0.1MPa 条件下, 将 1Kg (7.52mol) L-天门冬氨酸, 0.147 Kg (1.504 mol, 相当于原料加入量的 0.20) 85% 磷酸, 直接加入 5 升卧式双轴捏合机 (搅拌桨为 Σ 型, 双桨排列方式为切线型, 转速比为 1: 1.5, 主轴转速 30 转/分钟), 搅拌升温至 280°C, 恒温 2 小时, 制得白色粉末。将该产物用水洗至中性, 40°C 条件下减压干燥, 即制得 0.650Kg 聚琥珀酰亚胺, 然后在 70°C 条件下, 用 25% NaOH 溶液水解聚琥珀酰亚胺, 再加入甲醇, 沉淀, 过滤, 在 45°C 条件下减压干燥, 制得白色聚天门冬氨酸成品, 聚天门冬氨酸分子量为 180000, 原料转化率 99.9%。

实施例 8:

在真空度为 0.05 MPa 条件下, 将 1Kg (7.52mol) L-天门冬氨酸, 0.516 Kg (5.264 mol, 相当于原料加入量的 0.70) 85% 磷酸, 直接加入 5 升卧式双轴捏合机 (搅拌桨为鱼尾型, 双桨排列方式为切线型, 转速比为 1: 3, 主轴转速在反应半小时内为 45 转/分钟; 以后降到 22.5 转/分钟), 搅拌升温至 350°C, 恒温 0.5 小时, 制得白色粉末。将该产物用水洗至中性, 40°C 条件下减压干燥, 即制得 0.700 Kg 聚琥珀酰亚胺, 然后在冰浴条件下, 用 25% NaOH 溶液水解聚琥珀酰亚胺, 再加入甲醇, 沉淀, 过滤, 在 40°C 条件下减压干燥, 制得白色聚天门冬氨酸成品, 聚天门冬氨酸分子量为 56000, 原料转化率 99.6%。